

Let 35595

Rec'd PCT/PTO 07 JUL 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Juli 2003 (17.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 03/056921 A1

not Sk

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 25/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14714

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Dezember 2002 (23.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 00 603.2 10. Januar 2002 (10.01.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-No-  
bel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Hanns-Pe-  
ter [DE/DE]; Hollweg 20, 51519 Odenthal (DE).  
GRUTTMANN, Horst [DE/DE]; Jakob-Kaiser-Str. 3,  
51375 Leverkusen (DE). WOLFF, Hilmar [DE/DE]; Zum  
Bräuhaus 14, 40764 Langenfeld (DE). SUTY-HEINZE,  
Anne [FR/DE]; Gudrunstr. 42, 40764 Langenfeld (DE).  
PRIESNITZ, Uwe [DE/DE]; Severinstr. 60, 42657  
Solingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE  
AG; Legal and Patents, Patents and Licensing, 51368  
Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die  
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Prior-  
ität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17  
Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POWDER FORMULATIONS

Let 35595

(54) Bezeichnung: PULVER-FORMULIERUNGEN

(57) **Abstract:** The invention relates to powder formulations, which consist of at least one agrochemical active ingredient, at least one biodegradable polyester containing hydroxyl groups, optionally blended with one or more additional biodegradable polymer(s), in addition to optional additives. Said formulations have a particle diameter of less than 125 µm. The invention also relates to a method for producing the novel powder formulations and to the use thereof for applying agrochemical active ingredients to plants and/or their environment.

(57) **Zusammenfassung:** Pulver-Formulierungen, die aus: - mindestens einem agrochemischen Wirkstoff; - mindestens einem biologisch abbaubaren, Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren weiteren biologisch abbaubaren Polymeren sowie- gegebenenfalls Zusatzstoffen bestehen und einen Teilchendurchmesser unterhalb von 125 nm aufweisen. ein Verfahren zur Herstellung der neuen Pulver-Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.



WO 03/056921 A1



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



### Pulver-Formulierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pulver-Formulierungen, die agrochemische  
5 Wirkstoffe und Polymere enthalten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Formulierungen und deren Verwendung zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen.

Aus der WO 99-00 013 sind bereits Mikropartikel bekannt, die bestimmte Polymere  
im Gemisch mit agrochemischen Wirkstoffen enthalten. Die Herstellung dieser  
10 Zubereitungen erfolgt dadurch, dass man Polymere und agrochemische Wirkstoffe in  
einem mit Wasser wenig mischbaren organischen Solvens auflöst, diese Lösung dann  
unter Verwendung von Emulgatoren in Wasser dispergiert, danach das Solvens  
abdampft und die so erzeugten Mikropartikel durch Dekantieren und/oder Filtration  
aus der wässrigen Phase abtrennt und anschließend trocknet. Nachteilig an diesem  
15 Verfahren ist aber, dass viele und aufwendige Maßnahmen durchgeführt werden  
müssen und beim Arbeiten in technischem Maßstab der Einsatz von relativ großen  
Apparaturen erforderlich ist. Ungünstig ist außerdem, dass die zum Lösen der Komponenten benötigten organischen Solventien anschließend wieder entfernt werden  
müssen.

20

Weiterhin wurden auch in der US-A 5 725 869 Methoden zur Herstellung von  
Polymer-Mikropartikeln, in denen agrochemische Wirkstoffe vorhanden sind,  
beschrieben. Diese Verfahren sind aber ebenfalls sehr aufwendig und kommen  
deshalb für einen Einsatz in technischem Maßstab kaum in Frage.

25

Es wurden jetzt neue Pulver-Formulierungen gefunden, die aus

- mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,



- mindestens einem biologisch abbaubaren, Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren weiteren biologisch abbaubaren Polymeren sowie

5       - gegebenenfalls Zusatzstoffen

bestehen und einen Teilchendurchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.

10       Weiterhin wurde gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen herstellen lassen, indem man ein Gemisch aus

- mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,

15       - mindestens einem biologisch abbaubaren, Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren weiteren biologisch abbaubaren Polymeren und

- gegebenenfalls Zusatzstoffen

20       bei Temperaturen zwischen 50°C und 180°C in der Schmelze homogenisiert und

die Mischung nach dem Erkalten so zerkleinert, dass ein Pulver anfällt, in dem die Teilchen einen Durchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.

25       Schließlich wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen sehr gut zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum geeignet sind.

30       Es ist als äußerst überraschend zu bezeichnen, dass die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen besser zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe geeignet sind als die konstitutionell ähnlichsten, vorbekannten Zubereitungen. Uner-



wartet ist vor allem, dass die aktiven Komponenten über einen relativ langen Zeitraum in der jeweils gewünschten Menge freigesetzt werden.

5 Ferner war davon auszugehen, dass bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach dem Erkalten der Schmelze weiche und bei Raumtemperatur klebende Harze resultieren würden, weil Gemische aus Polyestern und agrochemischen Wirkstoffen in der Regel niedrige Schmelzpunkte aufweisen. Im Gegensatz zu den Erwartungen fallen jedoch Produkte an, die so spröde sind, dass sie sich ohne  
10 zusätzliche Kühlung mit Hilfe von üblichen Mühlen zu nicht klumpenden, frei fließenden Pulvern zerkleinern lassen.

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe.

15 Unter agrochemischen Wirkstoffen sind im vorliegenden Zusammenhang alle zur Pflanzenbehandlung üblichen Substanzen zu verstehen. Vorzugsweise genannt seien Fungizide, Bakterizide, Insektizide, Akarizide, Nematizide, Herbizide, Pflanzenwuchsregulatoren, Pflanzennährstoffe und Repellents. Feste agrochemische Wirkstoffe sind bevorzugt.

20

Als Beispiele für Fungizide seien genannt:

2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoximino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxychinolinsulfat; Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]-acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,  
Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S,  
30 Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,



Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat  
(Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb,  
Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Carpropamid,  
Dichlorophen, Diclobutrazol, Dichlofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb,  
5 Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin,  
Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon,  
Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,  
Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil, Fenpropidin, Fenpro-  
pimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil,  
10 Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Fol-  
pet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Fumecycloxy, Fenhex-  
amid,  
Guazatine,  
Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,  
15 Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,  
Iprovalicarb,  
Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupferaphthenat,  
Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,  
Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol,  
20 Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfosax, Myclobutanil,  
Nickeldimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,  
Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,  
Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin,  
Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyra-  
25 zophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon,  
Quintozen (PCNB), Quinoxifen,  
Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine,  
Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thio-  
phanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol,  
30 Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,  
Trifloxystrobin,



Validamycin A, Vinclozolin,

Zineb, Ziram, und

2-[2-(1-Chlor-cyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-  
triazol-3-thion.

5

Als Beispiele für Bakterizide seien genannt:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

10

Als Beispiele für Insektizide, Akarizide und Nematizide seien genannt:

Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarb-oxin, Butylpyridaben,

15

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chloretoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-Chloro--3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

20

Deltamethrin, Demeton-M, Demeton-S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,

25

Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb,

30

Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipro-



nil, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate,  
Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,  
HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,  
Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin,  
5 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron,  
Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Metha-  
midophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Mono-  
crotophos, Moxidectin,  
Naled, NC 184, Nitenpyram,  
10 Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,  
Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phos-  
phamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Prome-  
carb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyri-  
daphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,  
15 Quinalphos,  
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,  
Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Teme-  
phos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiacloprid, Thiafenox, Thiamethoxam,  
Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin,  
20 Transluthrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron,  
Trimethacarb,  
Vamidothion, XMC, Xylcarb, Zetamethrin.

Als Beispiele für Herbizide seien genannt:

25 Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlor-  
picolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB,  
2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäure-  
ester, wie z.B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxypop-  
methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carb-  
30 amate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chlor-  
acetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor,



Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxidim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallylate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane. Desweiteren seien 4-Amino-N-(1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-metylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazole-1-carboxamide und Benzoesäure,2-((((4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-3-propoxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl)carbonyl)amino)sulfonyl)-methylester genannt.

Als Beispiele für Pflanzenwuchsregulatoren seien Chlorcholinchlorid und Ethephon genannt.

Als Beispiele für Pflanzennährstoffe seien übliche anorganische oder organische Dünger zur Versorgung von Pflanzen mit Makro- und/oder Mikronährstoffen genannt.

Als Beispiele für Repellents seien Diethyl-tolylamid, Ethylhexandiol und Butopyronoxyl genannt.

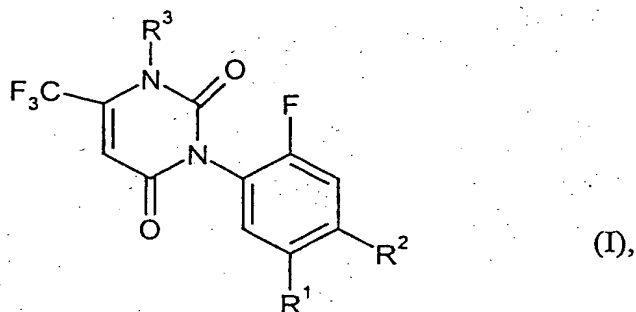


Als Beispiele für Insektizide, die bevorzugt in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten sein können, seien die folgenden Wirkstoffe genannt:

5 Imidacloprid, Thiacloprid, Thiamethoxam, Acetamiprid, Clothianidin, Beta-cyfluthrin, Cypermethrin, Transfluthrin, Lambda-Cyhalothrin und Azinphosmethyl.

Als Beispiele für Herbizide, die bevorzugt in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten sein können, seien die folgenden Wirkstoffe genannt:

10 Propoxycarbazone-Natrium, Flucarbazone-Natrium, Amicarbazone und Dichlobenil sowie Phenyluracile der Formel,



15 worin die Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die nachstehend angegebenen Bedeutungen haben.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_4\text{H}_9\text{-t} \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CH}_3 \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---C---NH}_2 \\    \\ \text{S} \end{array}$	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_3\text{H}_7\text{-i} \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_4\text{H}_9\text{-n} \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_3\text{H}_7\text{-n} \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_4\text{H}_9\text{-t} \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CH}_3 \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CH}_2\text{Cl} \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_3\text{H}_7\text{-i} \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_3\text{H}_7\text{-n} \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CH=CH}_2 \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-CH}_2\text{-OCH}_3 \end{array}$	-CN	-CH <sub>3</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_4\text{H}_9\text{-t} \end{array}$	-CN	-NH <sub>2</sub>
$\begin{array}{c} \text{SO}_2\text{-CH}_3 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{CO-C}_4\text{H}_9\text{-t} \end{array}$	-CN	-NH <sub>2</sub>

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten einen oder mehrere biologisch abbaubare, Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren weiteren biologisch abbaubaren Polymeren.

5

Vorzugsweise in Frage kommende Polyester sind entsprechende Ester, die sich ableiten von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und/oder heterocyclischen gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren, die durch Halogenatome substituiert sein können. Als Beispiele genannt seien:

10

Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Fumarsäure bzw. - soweit zugänglich - deren Anhydride,

15

ferner dimere und trimere Fettsäuren, wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren,

außerdem Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester,

20

weiterhin cyclische Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure oder Hexahydrobenzoesäure.



Als Alkohol-Komponenten, von denen sich die Polyester ableiten, kommen vor-  
zugsweise mehrwertige Alkohole in Betracht, wie Ethylenglykol, Propylenglykol-  
(1,2), Propylenglykol-(1,3), Butylenglykol-(1,4), Butylenglykol-(2,3), Di-  
5 hydroxyethyl-butandiol, Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol,  
Cyclohexandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-  
cyclohexyl)-propan, 2,2-Bis-(4-( $\beta$ -hydroxyethoxy)-phenyl)-propan, 2-Methyl-1,3-  
propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6), Butandiol-(1,4), Tris-  
( $\beta$ -hydroxyethyl)-isocyanurat, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und  
10 Sorbit, Formit und deren Hydroxyalkylierungsprodukte, Methylglykol,  
Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol,  
Tripropylenglykol, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole und Xylylenglykol.

In untergeordneten Mengen vorhanden sein können auch Mono- oder Polyester aus  
15 Lactonen, wie  $\epsilon$ -Caprolacton, bzw. aus Hydroxycarbonsäuren, wie Hydroxypivalin-  
säure, Hydroxydecansäure oder Hydroxycaprinsäure, ferner Polyester aus den oben  
genannten Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten und Polyphenolen, wie Hydro-  
chinon, Bisphenol-A, 4,4'-Dihydroxybiphenyl oder Bis-(4-hydroxy-phenyl)-sulfon;  
mit Fettsäuren modifizierte Polyester (Ölalkyde) sowie natürlich vorkommende  
20 gesättigte oder ungesättigte Polyester, ihre Abbauprodukte oder Umesterungspro-  
dukte mit Polyole, wie Ricinusöl, Tallöl, Sojaöl, Leinöl; Polyester der Kohlensäure,  
die aus Hydrochinon, Diphenylolpropan, p-Xylylenglykol, Ethylenglykol, Butandiol  
oder Hexandiol-1,6 und anderen Polyolen durch übliche Kondensationsreaktionen,  
z.B. mit Phosgen oder Diethyl- bzw. Diphenylcarbonat, oder aus cyclischen Carbo-  
25 naten, wie Glykolcarbonat oder Vinylidencarbonat, durch Polymerisation erhältlich  
sind; Polyester der Kieselsäure, Polysiloxane, wie z.B. die durch Hydrolyse von  
Dialkyldichlorsilanen mit Wasser und nachfolgende Behandlung mit Polyalkoholen,  
oder die durch Anlagerung von Polysiloxan-dihydriden an Olefine, wie Allylalkohol  
oder Acrylsäure, erhältlichen Produkte.



Geeignete Polyester sind auch Reaktionsprodukte von Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren und Glycidylverbindungen, wie sie z.B. in der DE-A 24 10 513 beschrieben werden.

5 Beispiele für Glycidylverbindungen sind Ester des 2,3-Epoxy-1-propanols mit monobasischen Säuren, die 4 bis 18 Kohlenstoffatome haben, wie Glycidylpalmitat, Glycidyllaurat und Glycidylstearat; Alkylenoxide mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Butylenoxid und Glycidylether, wie Octylglycidylether.

10 Beispiele für Di- und Polycarbonsäuren sind die in der folgenden Zusammenstellung unter dem Punkt 2 genannten Substanzen.

Beispiele für Monocarbonsäuren sind die in der folgenden Zusammenstellung unter dem Punkt 3 genannten Substanzen.

15

Bevorzugte Polyester sind im Falle der erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen auch monomere Ester, wie Dicarbonsäure-bis-(hydroxyalkyl)-ester, ferner Monocarbonsäureester von mehr als zweiwertigen Polyolen und auch Oligoester, die durch Kondensationsreaktionen von Alkoholen und Carbonsäuren herstellbar sind, wie sie

20 in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt werden.

Zusammenstellung von in Frage kommenden Ausgangskomponenten.

1. Alkohole mit 2 bis 24, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, und mit 2 bis 6 an nichtaromatische C-Atome gebundenen OH-Gruppen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykole, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiole, Neopentylglykol, Hexandiole, Hexantrirole, Perhydrobisphenol, Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit;

30



2. Di- und Polycarbonsäuren mit 4 bis 36 C-Atomen und 2 bis 4 Carboxylgruppen, sowie deren veresterungsfähige Derivate, wie Anhydride und Ester, z.B. Phthalsäure(anhydrid), Isophthalsäure, Terephthalsäure, Alkyltetrahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Dimerfettsäuren, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Azelainsäure;
3. Monocarbonsäuren mit 6 bis 24 C-Atomen, z.B. Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, Hexahydrobenzoesäure, Monocarbonsäuregemische natürlicher Öle und Fette, wie Cocosölfettsäure, Sojaölfettsäure, Recinenfettsäure, hydrierte und isomerisierte Fettsäuren, wie "Konjuvandol"-Fettsäure, sowie deren Gemische, wobei die Fettsäuren auch als Glyceride einsetzbar sind und unter Umesterung und/oder Dehydratisierung umgesetzt werden können;
4. einwertige Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen, z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Isodecanol, Nonanol, Octanol, Oleylalkohol, Octadecanol.
- Besonders bevorzugt sind hydroxylgruppenhaltige Terephthalsäurepolyester mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 1.000 g/mol und 20.000 g/mol, vorzugsweise zwischen 1.500 g/mol und 15.000 g/mol, bezogen auf das Zahlenmittel-Molekulargewicht.
- Die in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen vorhandenen, hydroxylgruppenhaltigen Polyester haben im allgemeinen eine OH-Funktionalität von  $\geq 2$  bis  $\leq 7$ , vorzugsweise 2,1 bis 4,5, Hydroxylzahlen zwischen 20 und 120 mg KOH/g, vorzugsweise zwischen 30 und 100 mg KOH/g, Viskositäten  $< 100\,000$  mPa.s, vorzugsweise  $< 40\,000$  mPa.s bei 160°C und Schmelzpunkte von  $\geq 65^\circ\text{C}$  bis  $\leq 130^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 75°C bis 100°C.



Die in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen vorhandenen Polyester sind bekannt oder lassen sich nach üblichen Methoden in einfacher Weise herstellen. So erhält man derartige Polyester zum Beispiel durch Kondensation der entsprechenden Ausgangskomponenten unter Inertgasatmosphäre bei Temperaturen zwischen 100°C und 260°C, vorzugsweise zwischen 130°C und 220°C, in der Schmelze oder bei Verwendung von Lösungsmitteln unter azeotroper Entfernung von Wasser (vgl. Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", Bd. 14/2, Seiten 1 bis 4, 21 bis 23 und 44 bis 46, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, und C. R. Martens "Alkyd Resins", Seiten 51 bis 59, Reinhold Plastics Appln. Series, Reinhold Publishing Comp., New York 1961).

Als zusätzliche Polymere, die in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen enthalten sein können, kommen Acrylatharze in Frage, wie sie zum Beispiel durch Homo- oder Co-Polymerisation aus den nachstehend genannten Monomeren erhältlich sind.

Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit zweiwertigen, gesättigten, aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 4 C-Atomen, wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester; Acrylsäure und Methacrylsäureester mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester, Acrylsäure- und Methacrylsäurecyclohexylester; Acrylnitril und Methacrylnitril; Acrylamid und Methacrylamid; N-Methoxymethyl(meth)acrylsäureamid.

Bevorzugte Acrylatharze sind Copolymere aus

- a) 0 bis 50 Gew.-% Monoester der Acryl- oder Methacrylsäure mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, wie Butandiol-(1,4)-monoacrylat, Hydroxypro-



pyl(meth)acrylat; ferner Vinylglykol, Vinylthioethanol, Allylalkohol, Butandiol-1,4-monovinylether;

- 5           b)     5 bis 95 Gew.-% Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen, die 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat;
- c)     0 bis 50 Gew.-% aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol, Methylstyrol oder Vinyltoluol;
- 10           d)     0 bis 20 Gew.-% andere Monomere mit funktionellen Gruppen, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäurehalbester, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril oder N-Methylol(meth)acrylamid sowie Glycidyl(meth)acrylat, wobei der Anteil der Gruppe a) und/oder d) mindestens 5
- 15                   Gew.-% beträgt.

Die zuvor genannten Acrylatharze sind bekannt oder lassen sich nach üblichen Methoden in einfacher Weise herstellen. So erhält man derartige Acrylatharze zum

20    Beispiel durch Lösungs-, Suspensions-, Emulsions- oder Fällungspolymerisation, bevorzugt aber durch Substanzpolymerisation, die ihrerseits durch UV-Licht oder andere Polymerisations-Starter initiiert werden kann. Als Polymerisations-Starter kommen dabei Peroxide oder Azoverbindungen in Betracht, wie z.B. Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat oder Azodiisobutyronitril. Das Molekulargewicht kann

25    z.B. mit Schwefelverbindungen, wie tert.-Dodecylmercaptan, geregelt werden.

Als Polyhydroxylverbindungen können selbstverständlich Gemische mehrerer Stoffe eingesetzt werden.

30    Geeignete Veresterungskatalysatoren sind anorganische Oxide und Salze des Zinns, Zinks, Mangans, Titans und des Wismuts. Ebenso finden organische Zinnverbin-



5 dungen wie z.B. Zinn-II-acetat, Zinn-II-octoat, Zinn-II-laurat, Dibutyl-zinndiacetat, Dibutyl-zinndilaurat, Dibutal-zinnmaleat oder Dioctyl-zinndiacetat als Katalysatoren Verwendung. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in einer Menge zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der verwendeten Reaktanden, eingesetzt.

Als Polyester, die in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen vorhanden sind, kommen besonders bevorzugt Ester in Frage, die sich von den nachstehend genannten Säuren und Alkoholen ableiten.

10 Besonders bevorzugte Alkohole sind Glykole, wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol sowie Isomere, ferner Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol und Isomere, 4,4'-Dihydroxydicyclohexyl-propan-2,2, Cyclohexandiol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, und außerdem Polyole, wie Trimethylolpropan, Hexantriol und Penta-  
15 erythrit.

Besonders bevorzugte Säuren sind Di- bzw. Polycarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure und Adipinsäure.

20 Besonders bevorzugt sind Hydroxylgruppen enthaltende Polyester, die aus etwa

50 bis 65 Gew.-% an aromatischen Polycarbonsäuren,  
30 bis 45 Gew.-% an aliphatischen Glykolen und  
25 0 bis 5 Gew.-% an aliphatischen Triolen

aufgebaut sind.

Als gegebenenfalls zusätzlich enthaltene Polymere kommen Hydroxylgruppen auf-  
30 weisende Copolymerisate in Frage, wie sie durch Copolymerisation von Hydroxyalkylacrylaten bzw. Hydroxyalkyl-methacrylaten mit Acrylsäureestern bzw.



Methacrylsäureestern sowie gegebenenfalls weiteren ungesättigten Monomeren entstehen. Ungesättigte Monomere sind dabei zum Beispiel Stoffe, die aus Styrol-Maleinsäure-Copolymerisaten durch teilweise Veresterung der Säuregruppen mit Ethylenoxid erhältlich sind (vgl. DE-A 21 37 239).

5

Die nach der Differential-Thermo-Analyse (= DTA) gemessenen Erweichungstemperaturen der bevorzugten, Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester liegen im allgemeinen zwischen 40°C und 140°C, vorzugsweise zwischen 45°C und 100°C. Die Hydroxylzahlen dieser Stoffe liegen im allgemeinen zwischen 25 und 200, vorzugsweise zwischen 30 und 130. Das aus der Funktionalität und dem Hydroxylgruppengehalt errechenbare Molekulargewicht dieser Stoffe liegt im allgemeinen zwischen 400 und 10 000, vorzugsweise zwischen 1 000 und 5 000.

10

15

Als Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Pflanzenbehandlungsmitteln enthalten sein können, kommen alle üblichen in derartigen Polymerzubereitungen einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise in Betracht kommen Füllstoffe, aus der Kunststoff-Technologie bekannte Schmiermittel, Gleitmittel und Stabilisierungsmittel.

20

Als Beispiele für Füllstoffe seien genannt: Titandioxid, Bariumsulfat, ferner Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Tonerden, gefälltes oder kolloidales Siliciumdioxid, sowie Phosphate.

25

Als Beispiele für Schmier- und Gleitmittel seien genannt: Magnesiumstearat, Stearinsäure, Talkum und Bentonite.

30

Als Stabilisierungsmittel kommen Antioxydantien und Stoffe in Frage, welche die Polymeren vor unerwünschtem Abbau während der Verarbeitung schützen.

Die Konzentrationen an den einzelnen Komponenten können in den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. So liegt der Gehalt



- an agrochemischen Wirkstoffen im allgemeinen zwischen 1 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 40 Gew.-%,
- 5    - an Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern, gegebenenfalls im Gemisch mit zusätzlichen Polymeren, im allgemeinen zwischen 50 und 99 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 55 und 95 Gew.-% und
- 10    - an Zusatzstoffen im allgemeinen zwischen 0 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0 und 20 Gew.-%.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im allgemeinen so vor, dass man die Polymerkomponenten bei Temperaturen zwischen 50°C und 180°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 180°C, besonders bevorzugt zwischen 15    140°C und 170°C aufschmilzt und dann unter Rühren einen oder mehrere agrochemische Wirkstoffe sowie gegebenenfalls Zusatzstoffe einträgt. Das dabei entstehende flüssige und homogene Gemisch wird mit Hilfe von üblichen Austragsvorrichtungen auf Kühlbänder oder Kühlwalzen transportiert. Nach dem Erkalten wird das erstarrte Produkt von der Kühlvorrichtung entnommen und gebrochen. Das anfallende Roh-  
20    granulat wird anschließend mit üblichen Mahlgeräten so zerkleinert und gesiebt, dass ein Pulver entsteht, in dem die Teilchen einen Durchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.

Als Mahlgeräte kommen dabei alle Mühlen in Betracht, die üblicherweise für derartige Zwecke eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Stiftmühlen, Kugelmühlen, Strahlmühlen oder Sietermühlen, wobei eine Mühle vom Typ ACM 2 von der Firma Hosokawa Mikropul beispielhaft genannt sei.

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen können als solche oder nach Zugabe  
30    von weiteren Formulierungshilfsmitteln zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen im Pflanzenschutz sowohl in der Land- und Forstwirtschaft als auch im Gartenbau



eingesetzt werden. Als Formulierungshilfsmittel kommen dabei alle üblichen, in Pflanzenbehandlungsmitteln verwendbaren Komponenten in Betracht, wie zum Beispiel Farbstoffe, Netzmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Entschäumer, Konservierungsmittel, eintrocknungsverzögernde Komponenten, Gefrierschutzmittel, sekundäre Verdickungsmittel, Lösungsmittel und, im Falle der Herstellung von Beizmitteln, auch Kleber.

Als Farbstoffe, die zum weiteren Zubereiten der erfindungsgemäßen Pulver als Pflanzenbehandlungsmittel eingesetzt werden können, kommen alle für derartige Zwecke üblichen Farbstoffe in Betracht. Dabei sind sowohl in Wasser wenig lösliche Pigmente als auch in Wasser lösliche Farbstoffe verwendbar. Als Beispiele genannt seien die unter den Bezeichnungen Rhodamin B, C.I.Pigment Red 112 und C.I.Solvent Red 1 bekannten Farbstoffe.

Als Netzmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver eingesetzt werden können, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen, die Benetzung fördernden Stoffe in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkyl-naphthalin-Sulfonate, wie Diisopropyl- oder Diisobutyl-naphthalin-Sulfonate.

Als Dispergiermittel und/oder Emulgatoren, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen nichtionischen, anionischen und kationischen Dispergiermittel in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind nichtionische oder anionische Dispergiermittel oder Gemische von nichtionischen oder anionischen Dispergiermitteln. Als geeignete nichtionische Dispergiermittel sind insbesondere Ethylenoxid-Propylenoxid Blockpolymere, Alkylphenolpolyglykoether sowie Tristyrylphenolpolyglykoether und deren phosphatierte oder sulfatierte Derivate zu nennen. Geeignete anionische Dispergiermittel sind insbesondere Ligninsulfonate, Polyacrylsäuresalze und Arylsulfonat-Formaldehydkondensate.



Als Entschäumer, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen schaumhemmenden Stoffe in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Silikonentschäumer und Magnesiumstearat.

5

Als Konservierungsmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle für derartige Zwecke zur Formulierung von agrochemischen Wirkstoffen üblichen Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien Dichlorophen und Benzylalkohol-hemiformal.

10

Als eintrocknungsverzögernde Komponenten und als Gefrierschutzmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Ethandiol, Propandiol und Polyethylenglykole verschiedener Molekulargewichte.

15

Als sekundäre Verdickungsmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle für derartige Zwecke in agrochemischen Mitteln einsetzbaren Stoffe in Frage. Vorzugsweise in Betracht kommen Cellulosederivate, Acrylsäurederivate, Xanthan, modifizierte Tone und hochdisperse Kieselsäure.

20

Als Lösungsmittel, die zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver verwendbar sind, kommen alle in agrochemischen Mitteln einsetzbaren organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise in Frage kommen Ketone, wie Methyl-isobutylketon und Cylohexanon, ferner Amide, wie Dimethylformamid, weiterhin cyclische Verbindungen, wie N-Methyl-pyrrolidon, N-Octyl-pyrrolidon, N-Dodecyl-pyrrolidon, N-Octyl-caprolactam, N-Dodecyl-caprolactam und  $\gamma$ -Butyrolacton, darüber hinaus stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid, ferner aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, außerdem Ester, wie Propylenglykol-monomethylether-acetat, Adipinsäuredibutylester, Essigsäurehexylester, Essigsäureheptylester, Zitronensäuretri-n-butylester, Phthalsäure-diethylester und Phthalsäure-di-n-butylester, und

30



weiterhin Alkohole, wie Ethanol, n- und i-Propanol, n- und i-Butanol, n- und i-Amylalkohol, Benzylalkohol und 1-Methoxy-2-propanol. Als Verdünnungsmittel kann außerdem auch Wasser eingesetzt werden.

5 Ist die Herstellung von Beizmitteln beabsichtigt, so können zur Formulierung der erfindungsgemäßen Pulver auch Kleber eingesetzt werden. Als solche kommen alle üblichen in Beizmitteln einsetzbaren Bindemittel in Frage. Vorzugsweise genannt seien Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol und Tylose.

10 Besonders bevorzugt sind als Kleber auch Dispersionen von biologisch abbaubaren Polyester-polyurethan-polyharnstoffen in Wasser. Derartige Dispersionen sind bekannt (vgl. WO 01-17347).

15 Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen können, als solche oder auch nach dem Vermengen mit weiteren Formulierungshilfsmitteln und/oder Pflanzenbehandlungsmitteln und gegebenenfalls nach weiterem Verdünnen mit Wasser in der Praxis eingesetzt werden. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also zum Beispiel durch Verstreuen, Gießen, Verspritzen oder Versprühen.

20 Besonders vorteilhaft lassen sich die erfindungsgemäßen Pulver durch Zugabe entsprechender Formulierungshilfsmittel und gegebenenfalls von Verdünnungsmitteln in Beizmittel überführen, mit denen Saatgut der verschiedensten Art behandelt werden kann. So eignen sich derartige Beizmittel zur Beizung des Saatgutes von Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer und Triticale, sowie des Saatgutes von Reis,  
25 Mais, Raps, Erbsen, Ackerbohnen, Baumwolle, Sonnenblumen und Rüben oder auch von Gemüsesaatgut der verschiedensten Natur. Die Beizmittel-Formulierungen können auch zum Beizen von Saatgut transgener Pflanzen eingesetzt werden. Dabei können im Zusammenwirken mit den durch Expression gebildeten Substanzen auch synergistische Effekte auftreten.



Zur Behandlung von Saatgut mit den Beizmittel-Formulierungen kommen alle üblicherweise für die Beizung einsetzbaren Mischgeräte in Betracht. Im einzelnen geht man bei der Beizung so vor, dass man das Saatgut in einen Mischer gibt, die jeweils gewünschte Menge an Beizmittel-Formulierungen entweder als solche oder  
5 nach vorherigem Verdünnen mit Wasser hinzufügt und bis zur gleichmäßigen Verteilung der Formulierung auf dem Saatgut mischt. Gegebenenfalls schließt sich ein Trocknungsvorgang an.

Die erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen sowie die daraus durch weiteres Vermengen mit Formulierungshilfsstoffen und/oder Pflanzenbehandlungsmitteln herstellbaren  
10 Formulierungen eignen sich hervorragend zur Applikation von agrochemischen Wirkstoffen auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum. Sie gewährleisten die Freisetzung der aktiven Komponenten in der jeweils gewünschten Menge über einen längeren Zeitraum.

Die Aufwandmenge an den erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen sowie an den daraus durch weiteres Vermengen mit Formulierungshilfsmitteln herstellbaren Zubereitungen kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach  
15 den jeweils vorhandenen agrochemischen Wirkstoffen, nach deren Gehalt in den Pflanzenbehandlungsmitteln, nach der jeweiligen Indikation und dem Anwendungsgebiet.  
20

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.



### Herstellungsbeispiele

#### A) Herstellung von Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern

##### 5 Beispiele 1 bis 4

Herstellung von Terephthalsäurepolyester.

Die Ausgangskomponenten - Terephthalsäure (TS), Dimethylterephthalat (DMT),  
10 Hexandiol-1,6 (HD), Neopentylglykol (NPG), 1,4-Dimethylcyclohexan (CMC)  
und Trimethylolpropan (TMP) - wurden in einen Reaktor gegeben und mit Hilfe  
eines Ölbad es erwärmt. Nachdem die Stoffe zum größten Teil aufgeschmolzen  
waren, wurden bei einer Temperatur von 160°C 0,05 Gew.-% Di-n-butylzinnoxid als  
Katalysator zugesetzt. Die erste Methanolabspaltung trat bei einer Temperatur von  
15 ca. 170°C auf. Innerhalb 6 bis 8 Stunden wurde die Reaktion zu Ende geführt. Der  
Polyester wurde auf 200°C abgekühlt und durch Anlegen von Vakuum (10 mbar)  
innerhalb von 30 bis 45 Minuten weitgehend von flüchtigen Anteilen befreit.  
Während der gesamten Reaktionszeit wurde das Sumpfprodukt gerührt und ein  
schwacher Stickstoff-Strom durch das Reaktionsgemisch geleitet.

20

Die Zusammensetzung der erhaltenen Polyester sowie deren physikalische und  
chemische Kenndaten sind in den folgenden Tabellen 1 und 2 aufgeführt.



Tabelle 1

Zusammensetzung der Polyester gemäß Beispielen 1 bis 4

Ausgangskomponenten						
Beispiel	TS Mol	DMT Mol	HD Mol	NPG Mol	DMD Mol	TMP Mol
1	11	11	9,75	11	-	2,9
2	10	10	6,25	10,5	2	2,9
3	12	12	8	10,25	4,5	2,9
4	-	9	-	4	3,75	2,5

Tabelle 2

Chemische und physikalische Kenndaten der Polyester gemäß Beispielen 1 bis 4

Beispiel	OH-Zahl mg KOH/g	Säurezahl mg KOH/g	Schmelzpunkt °C	DTA °C	Visk.b.160°C mPa.s
1	50 - 55	3 - 4	ca. 75	ca. 50	~22000
2	55 - 60	2 - 4	ca. 75	ca. 50	~25000
3	44 - 48	3 - 4	ca. 75	ca. 50	~25000
4	100- 105	< 2	ca. 85	ca. 59	~20000



### Beispiel 5

In einer Vierhalskolbenrührapparatur wurden 503 g (3,03 mol) Terephthalsäure, 587,8 g (3,03 mol) Terephthalsäuredimethylester, 58 g (0,4 mol) Adipinsäure, 5 686,4 g (6,6 mol) Neopentylglykol und 32 g (0,24 mol) Trimethylolpropan unter Stickstoff langsam erwärmt. Bei 160°C wurde unter Rühren 1 g Dibutylzinnoxid zur Schmelze gegeben. Anschließend wurden innerhalb von 7 Stunden bei 170 bis 220°C und 14 Stunden bei 220°C bis 230°C Methanol und Wasser abdestilliert. Der entstehende Polyester hatte eine Säurezahl von 4,7. Die Schmelze wurde auf 200°C abge- 10 kühlt und innerhalb von 30 Minuten bei 11 mbar von flüchtigen Anteilen befreit. Danach wurde auf 160°C abgekühlt, und der Polyester wurde auf ein Teflonblech gegossen. Das so erhaltene klare, gelbe, klebfreie Harz hat eine Säurezahl von 4,4 und eine Glastemperatur von 55°C (DTA).

### 15 B) Herstellung von erfindungsgemäßen Pulver-Formulierungen

### Beispiel 6

In einer Vierhalskolben-Rührapparatur werden 490 g des unter der Bezeichnung 20 CRYLCOAT® 240 (Firma UCB Chemicals/Belgium) bekannten Polyesters auf 150°C erhitzt und aufgeschmolzen. In die Schmelze trägt man bei 140°C bis 150°C portionsweise 210 g Imidacloprid ein. Anschließend wird die Mischung bei 150°C bis 160°C bis zur klaren Schmelze nachgerührt und auf ein Teflonblech gegossen. Das bei Raumtemperatur klare, klebfreie Harz wird zerkleinert und mit einer Strahl- 25 mühle ohne Kühlung fein gemahlen. Die Rasterelektronenmikroskopie zeigt Teilchen von ca. 0,2 bis 20 µm Partikelgröße. Das pulverförmige, polymergebundene Pflanzenbehandlungsmittel besteht aus 30 Gew.-% Imidacloprid und 70 Gew.-% Polyester.



### Beispiel 7

In einer Vierhalskolben-Rührapparatur werden 68,5 g des unter der Bezeichnung CRYLCOAT® 240 (Firma UCB Chemicals/Belgium) bekannten Polyesters und 1,5 g des unter der Bezeichnung Atlox® LP 6 (Firma Uniqema) bekannten Emulgators auf 150°C erhitzt und aufgeschmolzen. In die Schmelze trägt man bei 140°C bis 150°C 30 g Imidacloprid ein. Anschließend wird die Mischung bis zur klaren Schmelze bei 150°C bis 160°C nachgerührt und auf ein Teflonblech gegossen. Das bei Raumtemperatur klare, klebfreie Harz wird innerhalb von 20 Stunden in einer Kugelmühle pulverisiert und auf Teilchen <125 µm gesiebt.

### Beispiel 8

In einer Vierhalskolben-Rührapparatur werden 68,5 g des unter der Bezeichnung CRYLCOAT® 240 (Firma UCB Chemicals/Belgium) bekannten Polyesters und 1,5 g des unter der Bezeichnung Agrimer® 22 (Firma ISP) bekannten Emulgators auf 150°C erhitzt und aufgeschmolzen. In die Schmelze trägt man bei Temperaturen zwischen 140°C und 150°C unter Rühren 30 g Imidacloprid ein. Anschließend wird die Mischung bis zur klaren Schmelze bei 150°C bis 160°C nachgerührt und auf ein Teflonblech gegossen. Das bei Raumtemperatur klare, klebfreie Harz wird innerhalb von 20 Stunden in einer Kugelmühle pulverisiert und auf Teilchen <125 µm gesiebt.

## C) Verwendungsbeispiele

### Beispiel 9

#### Freisetzung von Wirkstoff

3531,5 mg des Pulvers gemäß Beispiel 6 werden in 1 Liter Cipac 500 ppm Wasser (= Standardwasser C) bei 25°C gerührt. Das eingesetzte Pulver besteht zu 28,9 Gew.-% aus Imidacloprid. Die eingewogene Menge an Imidacloprid beträgt demnach



1020,6 mg. Imidacloprid weist eine Wasserlöslichkeit von etwa 700 mg/Liter bei 25°C auf.

- 5 Dem gerührten Gemisch werden nach den in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Rührzeiten Proben entnommen, die über ein 0,2 µm Mikrofilter filtriert werden. In dem Filtrat wird jeweils die Konzentration an Imidacloprid bestimmt. Die Bestimmung der Wirkstoffkonzentration erfolgt mittels HPLC:

10 Tabelle 3

Probe-Entnahme nach Rührzeit von [h]	Gehalt an Imidacloprid in der Probe [mg/l]
0,25	24,1
0,5	34,1
1	45,7
2	50,52
4	53,15
6	60,73
24	81,72
72	115,0
168	141,30
336	179,50
504	193,7

Die Messergebnisse zeigen, dass der Wirkstoff aus der erfindungsgemäßen Pulver-Formulierung über einen langen Zeitraum kontrolliert freigesetzt wird.



**Beispiel 10****Beizung von Reis**

3,34 g der Pulver-Formulierung gemäß Beispiel 6 werden mit 12 g Wasser, 0,4 g  
5 Kleber (Impranil DLN D50, Firma Bayer AG) und 1 g 1 gew.-%iger wässriger  
Lösung des Farbstoffes LEVANYL RED BB-LF (Firma Bayer AG) zu einer Beiz-  
flüssigkeit angerührt. Diese wird auf 200 g Reiskörner der Sorte KOSHIHIKARA  
dehusked aufgetragen. Anschließend werden die so behandelten Reiskörner in einer  
Schale so lange von Hand bewegt, bis die einzelnen Reiskörner nicht mehr  
10 aneinander haften. Danach wird das gebeizte Saatgut 16 Stunden bei 40°C  
getrocknet. Sämtliche Reiskörner sind beschichtet. Es ist kein Abrieb vorhanden.

**Beispiel 11****Beizung von Reis**

1,67 g der Pulver-Formulierung gemäß Beispiel 6 und 2,5 g einer handelsüblichen  
Carpropamid-Formulierung mit einem Carpropamid-Gehalt von 40 Gew.-% werden  
mit 4 g Wasser, 0,2 g Kleber (Impranil DLN D50, Firma Bayer AG) und 1 g  
1 gew.-%iger wässriger Lösung des Farbstoffes LEVANYL RED BB-LF (Firma  
20 Bayer AG) zu einer Beizflüssigkeit angerührt. Diese wird auf 100 g Reiskörner der  
Sorte KOSHIHIKARA dehusked aufgetragen. Anschließend werden die so  
behandelten Reiskörner in einer Schale so lange von Hand bewegt, bis die einzelnen  
Reiskörner nicht mehr aneinander haften. Danach wird das gebeizte Saatgut  
16 Stunden bei 40°C getrocknet. Sämtliche Reiskörner sind beschichtet. Es ist kein  
25 Abrieb vorhanden.

**Beispiel 12****Beizung von Reis**

30 In drei verschiedenen Ansätzen werden auf jeweils 18,5 g Reiskörner der Sorte  
Koshihikari dehusked in einem Beizschüttler jeweils 200 µl Wasser aufgetragen.



Anschließend werden jeweils 55,5 µl Kleber (Impranil DNL D 50, Firma Bayer AG) hinzugefügt. Unmittelbar danach werden die so behandelten Chargen separat und unter Rotation

- 5
- a) mit 123,3 mg,
  - b) mit 246,7 mg bzw.
  - c) mit 616,7 mg.

10 Pulverformulierung gemäß Beispiel 6 vermischt. Man erhält auf diese Weise gebeiztes Saatgut, in dem die Wirkstoffkonzentration

- a) 200 g pro 100 kg Saatgut,
- b) 400 g pro 100 kg Saatgut bzw.
- c) 1000 g pro 100 kg Saatgut

15

beträgt. Sämtliche Reiskörner sind beschichtet. Es ist kein Abrieb vorhanden.

### Beispiel 13

20 Verträglichkeitstest.

Es werden

- von jeder der drei gemäß Beispiel 12 hergestellten Proben jeweils 18,5 g  
25 gebeizte Reiskörner bzw.
- jeweils 18,5 g Reiskörner, die in gleicher Weise mit einer handelsüblichen, flüssigen Imidacloprid-Beizformulierung behandelt wurden,



jeweils gleichmäßig in 17 cm x 13 cm große Schalen ausgesät, deren Boden bis zu einer Höhe von 4 cm mit gesiebter und gedämpfter Ackererde gefüllt ist. Anschließend werden die Reiskörner mit einer 1 cm hohen Erdschicht bedeckt.

- 5      Danach werden die Schalen in einer Kammer aufgestellt, in der die relative Luftfeuchtigkeit 90 % beträgt und in der tagsüber eine Temperatur von 24°C und nachts eine Temperatur von 15°C herrscht.

- 10      Nach den in der folgenden Tabelle 4 angegebenen Zeiträumen nach der Aussaat werden die Pflanzen auf Schäden untersucht. Ermittelt werden jeweils Nekrosen, Vergilbungen, Wuchsstörungen und Deformationen. Die Summe aller Schäden wird in Prozent ausgedrückt. Dabei bedeutet 0 %, dass keine Schäden auftreten, während 400 % bedeutet, dass die Pflanzen den jeweiligen Schaden vollständig aufweisen.

- 15      Die eingesetzten Präparate, Aufwandmengen an Wirkstoff und die Versuchsergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.



Tabelle 4

## Verträglichkeitstest

Probe gemäß Beispiel	Aufwandmenge an Wirkstoff g a.i./100 kg Saatgut	Summe der Schäden in % nach		
		15 Tagen	22 Tagen	29 Tagen
<u>Erfindungsge-</u> a)	200	5	5	20
<u>mäß</u> b)	400	5	5	15
Beispiel 12 c)	1000	15	10	30
<u>bekannt:</u>	200	10	10	25
Imidacloprid-	400	15	10	40
Beizform.	1000	35	60	75
Kontrolle				
<u>(unbehandelt)</u>	0	2,5	10	20



Patentansprüche

1.     Pulver-Formulierungen, die aus

- 5                 -     mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,
- mindestens einem biologisch abbaubaren, Hydroxylgruppen enthal-
- tenden Polyester gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren
- weiteren biologisch abbaubaren Polymeren sowie
- 10                -     gegebenenfalls Zusatzstoffen

bestehen und einen Teilchendurchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.

15     2.     Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

           mindestens ein Hydroxylgruppen aufweisender Terephthalsäure-Polyester als

           Polyester enthalten ist.

           3.     Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

20             Imidacloprid und/oder Carpropamid als agrochemische Wirkstoffe enthalten

           sind.

           4.     Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der

           Gehalt

- 25                -     an agrochemischen Wirkstoffen zwischen 1 und 50 Gew.-%,
- an Hydroxylgruppen enthaltenden Polyestern, gegebenenfalls im
- Gemisch mit zusätzlichen Polymeren zwischen 50 und 99 Gew.-%
- 30                und



- an Zusatzstoffen zwischen 0 und 30 Gew.-%

liegt.

5      5.      Verfahren zur Herstellung von Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus

-      mindestens einem agrochemischen Wirkstoff,

10      -      mindestens einem biologisch abbaubaren, Hydroxylgruppen enthaltenden Polyester gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren weiteren biologisch abbaubaren Polymeren und

-      gegebenenfalls Zusatzstoffen

15

bei Temperaturen zwischen 50°C und 180°C in der Schmelze homogenisiert und

20

die Mischung nach dem Erkalten so zerkleinert, dass ein Pulver anfällt, in dem die Teilchen einen Durchmesser unterhalb von 125 µm aufweisen.

6.      Verwendung von Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1 zur Applikation der enthaltenen agrochemischen Wirkstoffe auf Pflanzen und/oder deren Lebensraum.

25

7.      Verfahren zur Herstellung von Pflanzenbehandlungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.



8. Pflanzenbehandlungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Pulver-Formulierungen gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No

PC 02/14714

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A01N25/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 297 552 A (BRODIE HAROLD ; CLOVER RAINER (GB)) 7 August 1996 (1996-08-07) claims 1,11,14	1-4,6-8
X	EP 0 517 669 A (SANDOZ LTD ; SANDOZ AG (DE); SANDOZ AG (AT)) 9 December 1992 (1992-12-09) claims 1,11,12	1-4,6-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 February 2003

Date of mailing of the international search report

06/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, F



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/EP 02/14714

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2297552	A	07-08-1996	NONE	
EP 0517669	A	09-12-1992	AT 158472 T	15-10-1997
			AU 659156 B2	11-05-1995
			AU 1737092 A	10-12-1992
			BR 9202109 A	02-02-1993
			CA 2070319 A1	06-12-1992
			CS 9201682 A3	16-12-1992
			DE 69222357 D1	30-10-1997
			DE 69222357 T2	05-03-1998
			DK 517669 T3	23-02-1998
			EP 0517669 A1	09-12-1992
			ES 2109329 T3	16-01-1998
			GR 3025148 T3	27-02-1998
			HR 920149 A1	31-10-1995
			HU 61648 A2	01-03-1993
			IE 921808 A1	16-12-1992
			JP 3315431 B2	19-08-2002
			JP 5155714 A	22-06-1993
			MX 9202641 A1	01-12-1992
			PL 294787 A1	22-02-1993
			US 5733848 A	31-03-1998
			US 5883046 A	16-03-1999
			ZA 9204130 A	06-12-1993



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14714

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 A01N25/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 297 552 A (BRODIE HAROLD ; CLOVER RAINER (GB)) 7. August 1996 (1996-08-07) Ansprüche 1,11,14	1-4, 6-8
X	EP 0 517 669 A (SANDOZ LTD ; SANDOZ AG (DE); SANDOZ AG (AT)) 9. Dezember 1992 (1992-12-09) Ansprüche 1,11,12	1-4, 6-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Februar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/03/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertrand, F



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/EP 02/14714

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2297552	A	07-08-1996	KEINE
EP 0517669	A	09-12-1992	AT 158472 T 15-10-1997
		AU 659156 B2 11-05-1995	
		AU 1737092 A 10-12-1992	
		BR 9202109 A 02-02-1993	
		CA 2070319 A1 06-12-1992	
		CS 9201682 A3 16-12-1992	
		DE 69222357 D1 30-10-1997	
		DE 69222357 T2 05-03-1998	
		DK 517669 T3 23-02-1998	
		EP 0517669 A1 09-12-1992	
		ES 2109329 T3 16-01-1998	
		GR 3025148 T3 27-02-1998	
		HR 920149 A1 31-10-1995	
		HU 61648 A2 01-03-1993	
		IE 921808 A1 16-12-1992	
		JP 3315431 B2 19-08-2002	
		JP 5155714 A 22-06-1993	
		MX 9202641 A1 01-12-1992	
		PL 294787 A1 22-02-1993	
		US 5733848 A 31-03-1998	
		US 5883046 A 16-03-1999	
		ZA 9204130 A 06-12-1993	